

**PCT**  
WELTORGANISATION  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VON  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT



WO 9603367A1

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C07C 205/02, 205/15, 211/09, 211/13, 215/08, 215/18, C08F 8/30, 10/10, C10M 33/52, C10L 1/22</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 96/03367</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Februar 1996 (08.02.96)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02804 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juli 1995 (18.07.95)  (30) Prioritätsdaten: P 44 25 834.8 21. Juli 1994 (21.07.94) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KROPP, Rudolf [DE/DE]; Sprottauer Strasse 2, D-67117 Limburgerhof (DE). HICKMANN, Eckhard [DE/DE]; Kantstrasse 2, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). EBEL, Klaus [DE/DE]; Kranichweg 23, D-68623 Lampertheim (DE). GÜNTHER, Wolfgang [DE/DE]; Hauptstrasse 9, D-67582 Mettenheim (DE). RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstrasse 7, D-67269 Grünstadt (DE). SCHWAHN, Harald [DE/DE]; Schloss Strasse 68, D-69168 Wiesloch (DE).  (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, HU, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: REACTION PRODUCTS OF POLYISOBUTYLENES AND NITROGEN OXIDES OR MIXTURES OF NITROGEN OXIDES AND OXYGEN AND THEIR USE AS FUEL AND LUBRICANT ADDITIVES  (54) Bezeichnung: UMSETZUNGSPRODUKTE AUS POLYISOBUTENEN UND STICKOXIDEN ODER GEMISCHEN AUS STICK- OXIDEN UND SAUERSTOFF UND IHRE VERWENDUNG ALS KRAFT- UND SCHMIERSTOFFADDITIVE  (57) Abstract  The invention concerns reaction products of polyisobutylenes having an average polymerisation degree P of 10 to 100 and a proportion E of 60 to 90 % of double bonds which can be reacted with maleic acid anhydride, E corresponding to 100 % of the calculated theoretical value if each polyisobutylene molecule has a reactive double bond of this type, with nitrogen oxides or mixtures of nitrogen oxides and oxygen. These reaction products are suitable as fuel additives, in particular for spark-ignition engines, and as lubricant additives.  (57) Zusammenfassung  Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades P = 10 bis 100 mit einem Anteil E = 60 bis 90 % an Doppelbindungen, die mit Maleinsäureanhydrid umsetzbar sind, wobei E = 100 % dem rechnerisch-theoretischen Wert für den Fall entspräche, daß jedes Molekül des Polyisobutens eine derartige reaktive Doppelbindung hätte, mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff. Diese Umsetzungsprodukte eignen sich als Additive für Kraftstoffe, insbesondere für Ottomotoren, und für Schmierstoffe.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff und ihre Verwendung als Kraft- und Schmierstoffadditive

5

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades  $P = 10$  bis  $100$  mit einem Anteil  $E = 60$  bis  $90\%$  an Doppelbindungen, die mit Maleinsäureanhydrid umsetzbar sind, wobei  $E = 100\%$  dem rechnerisch-theoretischen Wert für den Fall entspräche, daß jedes Molekül des Polyisobutens eine derartige reaktive Doppelbindung hätte, mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff.

15

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Umsetzungsprodukte als Kraft- und Schmierstoffadditive sowie diese Umsetzungsprodukte enthaltende Kraftstoffe für Ottomotoren und Schmierstoffe.

20

Vergaser und Einlaßsystem von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung in Otto- und Dieselmotoren, werden durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuse-entlüftungsgase verursacht werden.

Die Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoffverhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch fetter, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen verwendet werden (M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223 f., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1978).

Je nach Wirkungsweise, aber auch nach dem bevorzugten Wirkort solcher Detergents-Additive unterscheidet man heute zwei Generationen derartiger Hilfsmittel.

Die erste Additiv-Generation konnte nur die Bildung von Ablagerungen im Ansaugsystem verhindern, nicht aber bereits vorhandene Ablagerungen wieder entfernen, wohingegen die Additive der zweiten Generation beides bewirken können ("keep-clean-" und

"clean-up-Effekt") und zwar aufgrund ihrer hervorragenden Thermostabilität, insbesondere auch an Zonen höherer Temperaturen, nämlich an den Einlaßventilen.

- 5 Das molekulare Bauprinzip von Kraftstoff-Detergentien kann verallgemeinernd abgegeben werden als Verknüpfung polarer Strukturen mit meist höhermolekularen, unpolaren oder lipophilen Resten.

Vertreter der zweiten Additiv-Generation sind oft Produkte auf  
10 der Basis von Polyisobutenen im unpolaren Molekülteil. Hier wieder sind Additive von Polyisobutylamin-Typ besonders hervorzuheben.

In der 1968 eingereichten und 1971 erteilten US-A 3 576 742 (1)  
15 werden Umsetzungsprodukte aus verzweigten langkettigen aliphatischen Olefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen oder Copolymeren aus Ethylen und Isobutylen, und Stickoxiden als Detergentien für Schmierstoffe beschrieben. Diese Olefine werden nach konventionellen Polymerisationsmethoden aus niederen Ole-  
20 finen mit 2 bis 6 C-Atomen hergestellt. Bei den erhaltenen Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukten sind das Vorliegen von weiteren funktionellen Gruppen wie Hydroxyl, Nitroso, Nitrat, Nitrit oder Carbonyl sowie deren relative Anteile unbekannt. Die Struktur und Zusammensetzung dieser Olefine ist somit undefi-  
25 niert.

In der 1978 publizierten DE-C 27 02 604 (2) wird ein Herstellverfahren für Polyisobutene mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 10 bis 100 beschrieben, mit dem erstmals hochreaktive  
30 Polyisobutene, d.h. solche mit überwiegend endständigen Doppelbindungen, erhalten werden. Die nach konventionellen Polymerisationsmethoden wie bei (1) hergestellten Polyisobutene weisen dagegen einen nur geringen Anteil an endständigen Doppelbindungen auf.

35 Die aus (1) bekannten Nitrogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukte auf der Basis von konventionellem Polyisobuten zeigen zwar eine gewisse Wirkung als Schmierstoffadditive, jedoch ist diese Wirkung noch verbesserungsbedürftig. Weiterhin sollen die  
40 Mittel auch als Additive für Ottomotoren-Kraftstoffe einsetzbar sein.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Kraft- und Schmierstoffadditive mit verbesserter Wirkung bereit-  
45 zustellen.

Dabei sollte insbesondere ausgehend von einem Polyolefin in einer einfachen, möglichst einstufigen Reaktion ein Polyolefin-Derivat hergestellt werden, das als Kraft- und Schmierstoffadditiv verwendet werden kann und das hauptsächlich aus Gründen der  
5 Kontrollierbarkeit und der Reproduzierbarkeit eine definierte Struktur und Zusammensetzung aufweist.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Umsetzungsprodukte aus hochreaktiven Polyisobutenen und Stickoxiden bzw. Stickoxid-  
10 Sauerstoff-Gemischen gefunden.

Es war überraschend, daß die genannte Umsetzung der beschriebenen Polyisobutene ein Produkt ergibt, das hervorragende Eigenschaften als Kraft- und Schmierstoffadditiv besitzt, obwohl das Produkt  
15 keine basische N-Gruppe enthält. Ein Vorteil gegenüber den bisherigen zweistufigen Verfahren zur Herstellung von (aminhaltigen) Kraftstoffadditiven auf Basis von Polyolefinen ist die einfache, einstufige Darstellungsweise. Darüber hinaus war es überraschend, daß das Polyolefin vollständig abreagiert und ein Reaktions-  
20 gemisch ergibt, dessen Hauptbestandteile in ihrer chemischen Struktur und in ihrem Verhältnis genau definiert werden können.

Aus (2) ist bekannt, die beschriebenen hochreaktiven Polyisobutene, welche für die vorliegende Erfindung als Ausgangsmaterial  
25 dienen, mittels Bortrifluorid unter speziellen Reaktionsbedingungen herzustellen. Diese hochreaktiven Polyisobutene haben generell Bedeutung als Zwischenprodukte für Mineralöhlhilfsmittel. Setzt man diese Polyisobutene (man müßte sie zutreffender als Oligoisobutene bezeichnen, jedoch ist dieser Begriff im Schrift-  
30 tum weniger gebräuchlich) mit Maleinsäureanhydrid um, bilden sich Additionsverbindungen, aus denen man durch Umsetzung mit Aminen hochwertige Schmieröladditive erhält.

Diese Additionsreaktion tritt praktisch allerdings nur zwischen  
35 dem Maleinsäureanhydrid und einer endständigen ( $\alpha$ -ständigen) Doppelbindung im Polyisobuten, die vom Kettenabbruch herrührt, ein. Auch  $\beta$ -ständige Doppelbindungen vermögen noch bis zu einem gewissen Grade mit Maleinsäureanhydrid zu reagieren, wogegen mit innerständigen Doppelbindungen so gut wie keine Umsetzung statt-  
40 findet. Bezeichnet man den Anteil der reaktionsfähigen, überwiegend endständigen Doppelbindungen im Polyisobuten mit E, so wäre die relative Wirksamkeit W des Schmieröladditives 100 %, wenn alle theoretisch möglichen Doppelbindungen endständig wären, also E ebenfalls den Wert 100 % hätte. Dies trifft aber für die  
45 Praxis nicht zu, in der man mit konventionellen Polyisobutenen in der Regel nur Werte von  $E = W = 20$  bis 50 % erzielt. Dementsprechend muß man größere Mengen eines derartigen Polyisobuten/



Maleinsäureanhydrid-Umsetzungsgemisches anwenden, als theoretisch bei  $E = 100 \%$  erforderlich wären. Das in dem Mittel vorhandene Polyisobuten, welches sich nicht mit dem Maleinsäureanhydrid umgesetzt hat, verhält sich im Mineralöhlhilfsmittel bestenfalls inert; größere Mengen muß man sogar entfernen.

- Der mittlere Polymerisationsgrad  $P$  liegt bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 40. Wie stets bei derartigen Polymerisationen erhält man Polymere mit einem bestimmten Polymerisationsgradspektrum.
- 10 Die Streuung ist jedoch im Hinblick auf die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte mit Stickoxiden bzw. Stickoxid-Sauerstoff-Gemischen ohne erkennbaren Einfluß, so daß es nur auf den mittleren Polymerisationsgrad  $P$  ankommt, der beispielsweise durch Viskositätsmessungen auch während der Polymerisation
- 15 laufend ermittelt und gesteuert werden kann.

- In Korrelation mit dem mittleren Polymerisationsgrad  $P$  weisen die beschriebenen hochreaktiven Polyisobutene Kohlenstoffzahlen von 36 bis 400, vorzugsweise 54 bis 160 und mittlere Molekulargewichte (zahlengemittelt) von 500 bis 5600, vorzugsweise 750 bis 2250 auf.
- 20

- Unter dem Begriff Polyisobutene sind als Ausgangsmaterialien für die vorliegende Erfindung nicht nur die Homopolymerisate des Isobutens, sondern auch dessen Copolymerisate mit mindestens 80 % Isobutenanteil zu verstehen. Als Comonomere kommen in erster Linie die übrigen olefinisch ungesättigten  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe in Betracht, so daß man, was von besonderer technischer Bedeutung ist, unmittelbar von den sogenannten  $C_4$ -Schnitten ausgehen kann.
- 25
- 30 Diese erhalten neben 12 bis 14 % Butanen, 40 bis 55 % Butenen und bis zu 1 % Butadien zwar nur 35 bis 45 % Isobuten, jedoch bedingt die weitgehend selektive Polymerisierbarkeit des Isobutens, daß die übrigen Monomeren unter den Polymerisationsbedingungen nur zu etwa 2 bis 20 % in das Polymere eingebaut werden. Die Monomeren,
- 35
- die nicht reagiert haben, können für andere Zwecke verwendet werden. Als weitere Comonomere kommen noch  $C_3$ -Monomere wie Propen sowie Ethylen oder Mischung hieraus oder mit  $C_4$ -Monomeren in Betracht.

- 40 Nach diesem Verfahren erhält man Isobutene mit einem Anteil  $E$  an Doppelbindungen, die sich mit Maleinsäureanhydrid umsetzen lassen, von 60 bis 90 Prozent, in vielen Fällen von 75 bis 90 Prozent. Der rechnerisch-theoretische Wert von  $E = 100 \%$  würde hiernach bedeuten, daß jedes Polyisobutenmolekül eine derart
- 45
- reaktionsfähige Doppelbindung enthielte.  $E$  ist in einfacher Weise und am zuverlässigsten unmittelbar aus der Säurezahl des Polyisobuten/Maleinsäureanhydrid-Adduktes zu ermitteln.

Für die Umsetzung zu den erfindungsgemäßen Produkten kommen als Stickoxide vor allem Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>), Distickstofftrioxid (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Distickstofftetroxid (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), Gemische dieser Stickoxide untereinander sowie Gemische dieser Stickoxide mit Sauerstoff, insbesondere NO mit Sauerstoff und NO<sub>2</sub> mit Sauerstoff, in Betracht. Bei Mitverwendung von Sauerstoff macht dieser im Gemisch mit den Stickoxiden 1 bis 70 Vol.-%, insbesondere 5 bis 50 Vol.-%, aus. Das Stickoxid-Sauerstoff-Gemisch kann auch noch Inertgase, z.B. Stickstoff, enthalten; dies tritt beispielsweise auf, wenn man Stickoxid-Luft-Gemische verwendet.

Die Umsetzung zu den erfindungsgemäßen Produkten kann drucklos oder unter Druck, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Um einen quantitativen Umsatz zu erzielen, werden die Stickoxide im Molverhältnis Polyisobutene zu Stickoxiden von 1:2 bis 1:4, vorzugsweise 1:2,2 bis 1:3,3, zugegeben. Ein größerer Überschuss schadet nicht.

Die Temperatur ist unkritisch. Sie kann im Bereich von -30°C bis 150°C variiert werden. Bevorzugt arbeitet man bei -10°C bis 100°C, insbesondere bei 25°C bis 80°C.

25

Die Umsetzung wird in vorteilhafter Weise in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt. Dafür eignen sich beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Isooctan oder ein n-Alkan-Gemisch (z.B. C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>), chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan oder tert.-Butylmethylether, Ester wie Essigsäureethylester oder Benzoesäuremethylester, Amide wie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon sowie Säuren wie Essigsäure. Wenn die Reaktionsprodukte als Kraftstoff-additive Verwendung finden sollen, arbeitet man zweckmäßigerweise im gleichen Lösungsmittel, in dem es auch dem Kraftstoff zugesetzt wird. Im allgemeinen betragen die Lösungsmittelmengen 50 bis 90 Gew.-% des Gesamtansatzes. Es kann aber auch ohne Lösungsmittel gearbeitet werden.

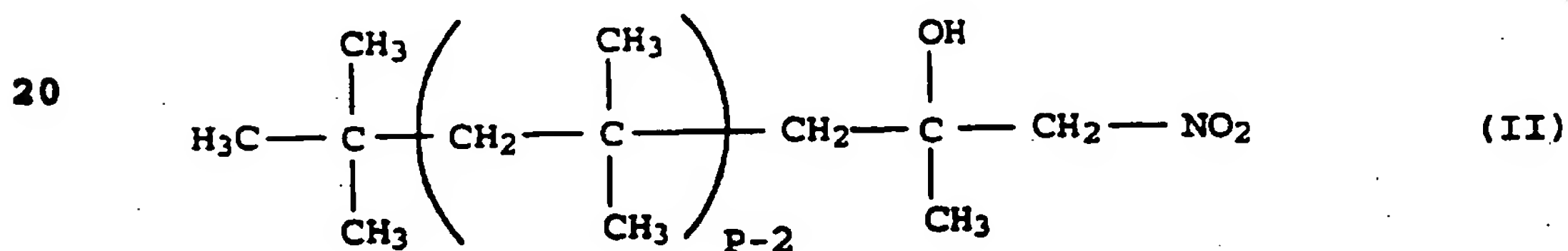
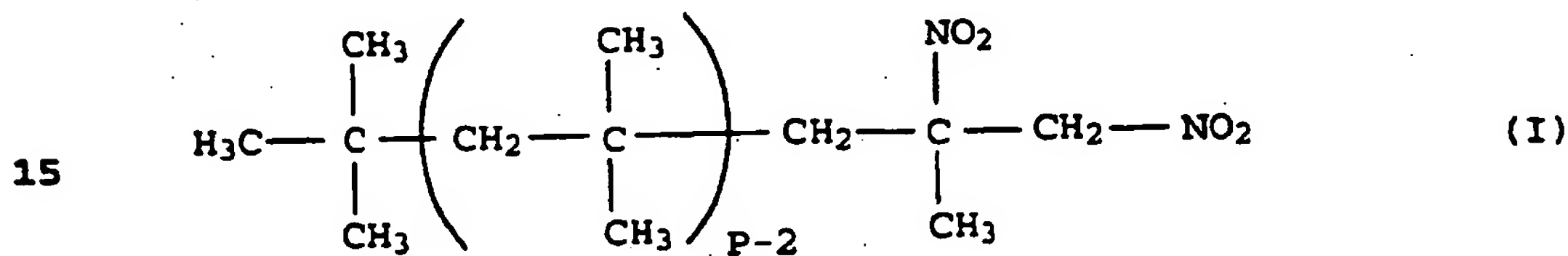
40

Der Zusatz einer geringen Menge Wasser (etwa 0,2 bis 1 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Polyisobuten), um eventuell gebildeten Nitritester zu hydrolysieren, schadet nicht.

45

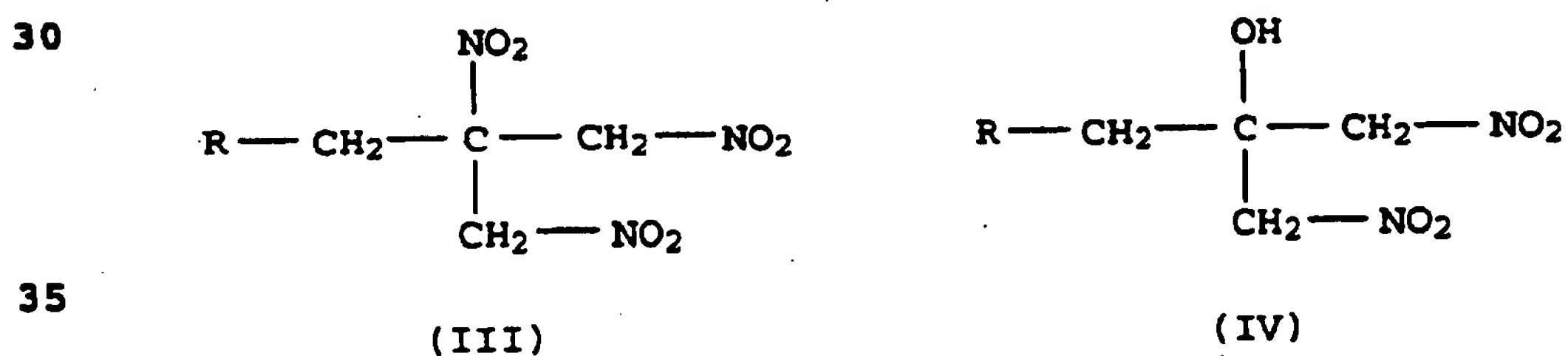
Die Aufarbeitung eines Reaktionsansatzes geschieht meist in der Weise, daß entweder kurz im Vakuum auf 40 bis 50°C erhitzt oder mit Wasser gerührt und anschließend eine Phasentrennung vorgenommen wird. Beide Maßnahmen haben das Ziel, Reste von Stickoxiden 5 aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.

In der Regel fällt das erfindungsgemäße Umsetzungsprodukt, insbesondere wenn NO<sub>2</sub> als Stickoxid eingesetzt oder mitverwendet wurde, in Form einer Mischung verschiedener Nitrogruppen enthaltender Alkane an, wobei diese Mischung als Hauptkomponenten 10 die Verbindungen der Formeln I und II

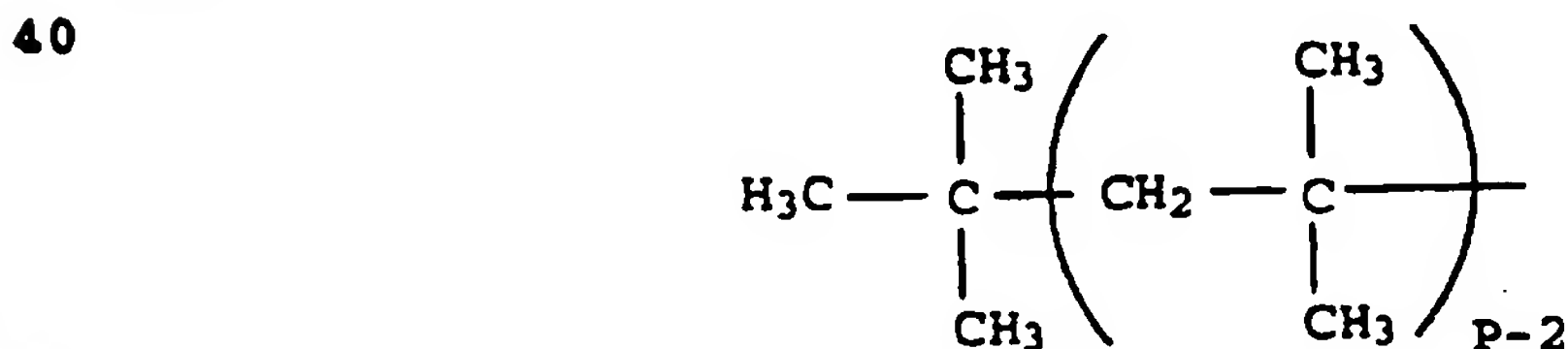


25 mit dem oben genannten Polymerisationsgrad P enthält.

Als weitere definierte Komponenten werden hierbei oft Verbindungen der Formeln III und IV gefunden:



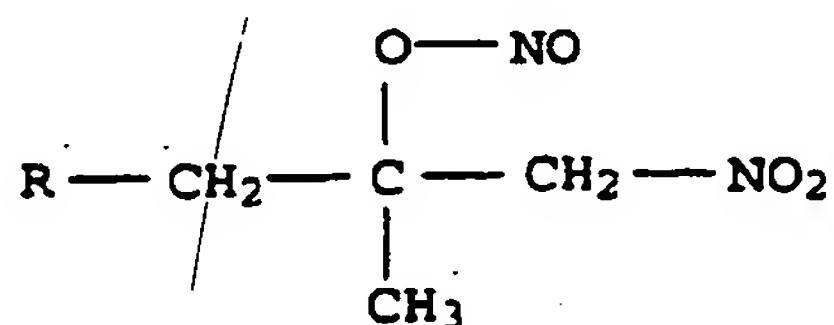
wobei R hier und im folgenden als Abkürzung für den Polyisobutyl-Rest



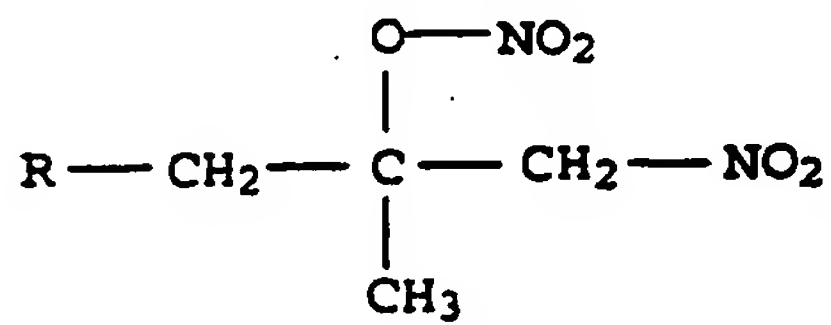
stehen soll.

Als Nebenprodukte lassen sich in einigen Fällen - je nach eingesetzten Stickoxiden oder Stickoxid-Sauerstoff-gemischen - die folgenden Verbindungen V bis VIII nachweisen:

5



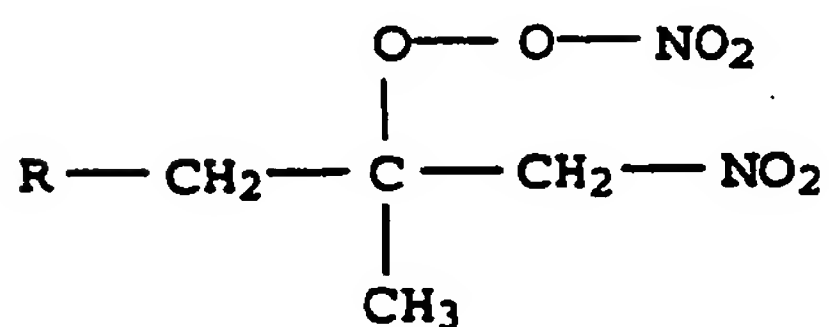
(V)



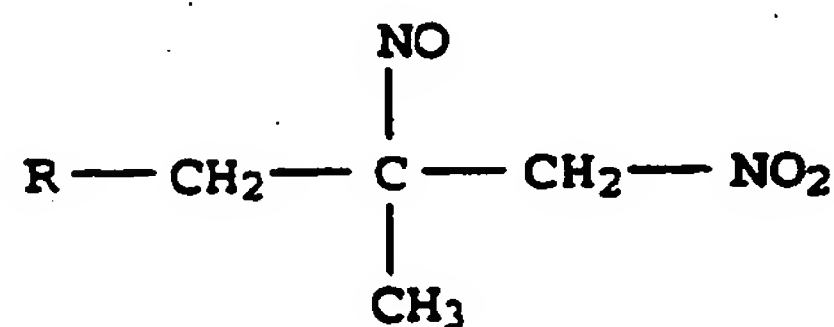
(VI)

10

15



(VII)

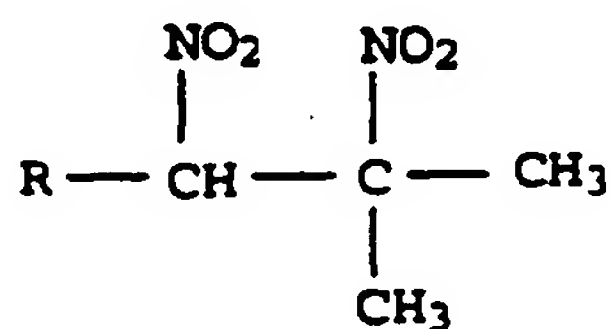


(VIII)

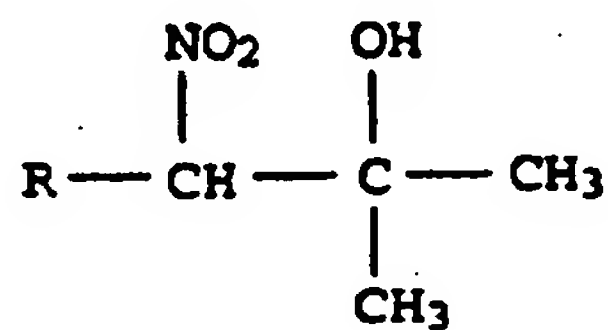
20

Die Verbindungen I bis IV bilden die wesentlichen Komponenten des erfindungsgemäßen Umsetzungsproduktes. Diese Mischung aus den Verbindungen I bis IV hat üblicherweise einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-%, insbesondere 60 bis 85 Gew.-%, am erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukt. Den Rest bilden im wesentlichen die Verbindungen V bis VIII sowie die zu den Verbindungen I bis VIII analogen Strukturen IX bis XVI, welche auf den in geringen Mengen in den beschriebenen Polyisobutenen mit enthaltenen Polyisobutenen mit  $\beta$ -ständiger Doppelbindung basieren:

30



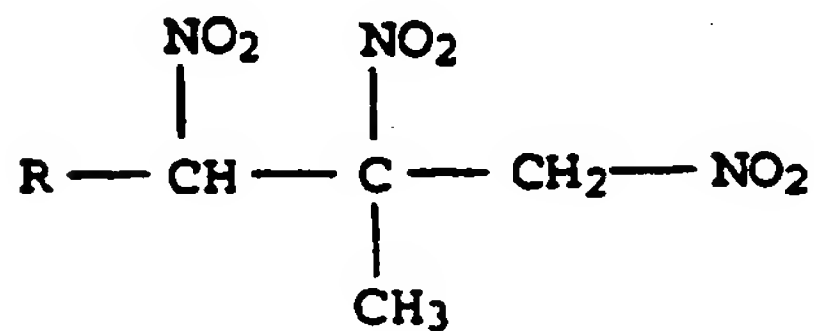
(IX)



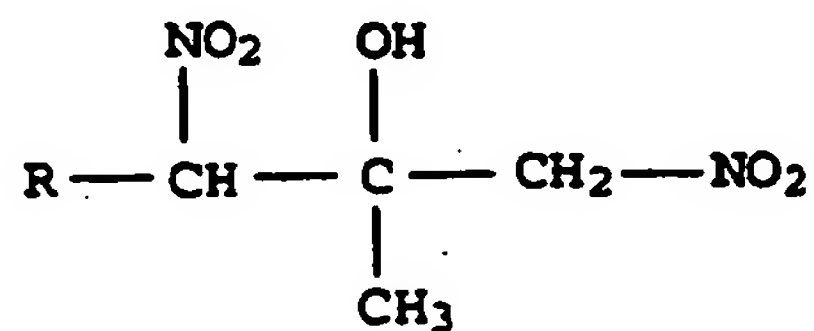
(X)

35

40



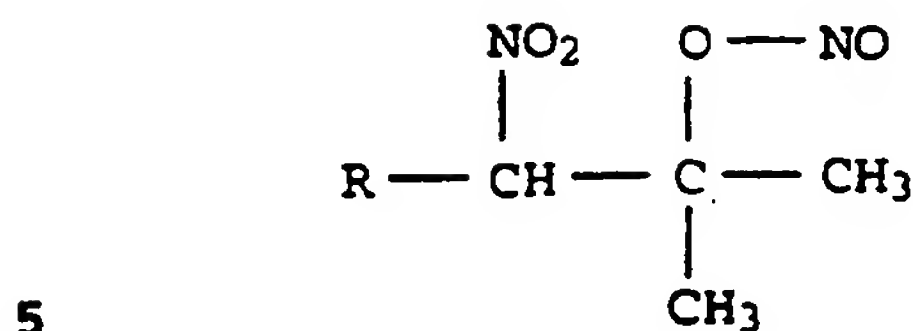
(XI)



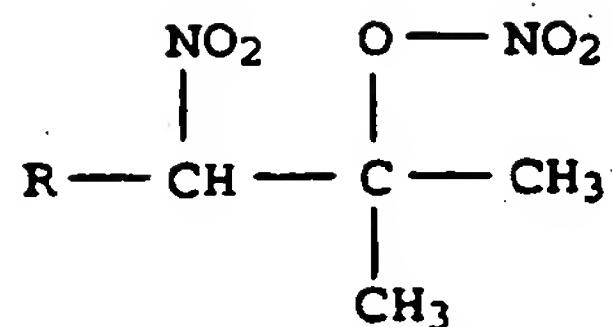
(XII)

45

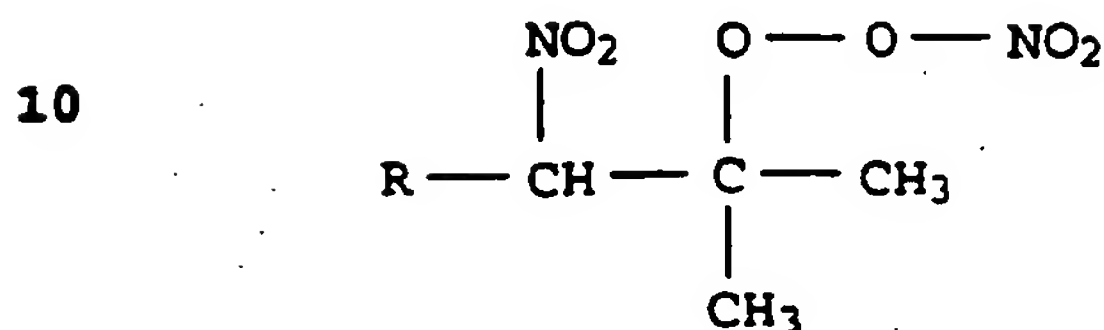




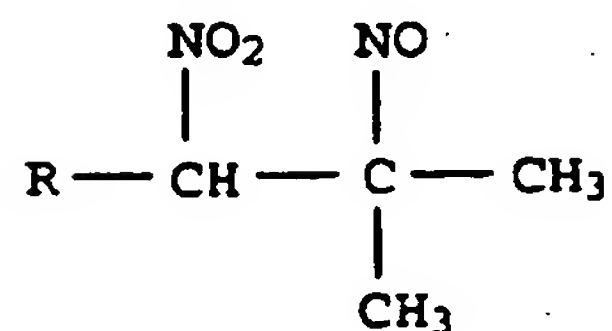
(XIII)



(XIV)



(XV)



(XVI)

15

Die Verbindungen I bis IV bilden sich in der Regel in folgendem Verhältnis zueinander:

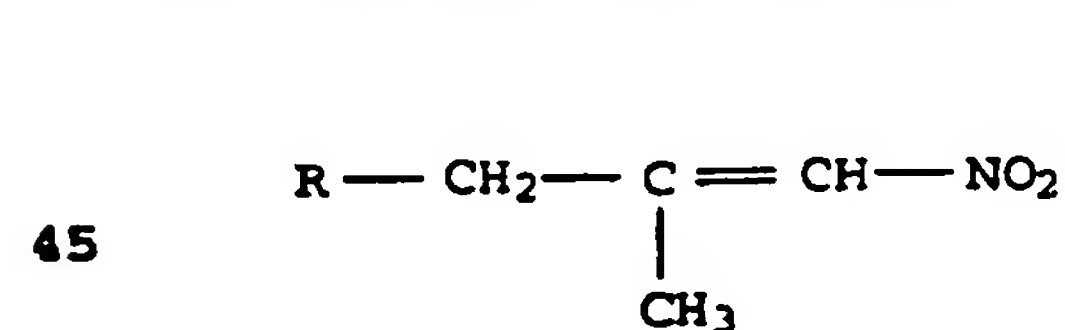
- 20 I 25 bis 70 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-%;  
 II 3 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%;  
 III 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%;  
 IV 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%;

25 wobei die Prozentangaben sich auf die Menge der Verbindungen I bis IV beziehen (Summe 100 Gew.-%).

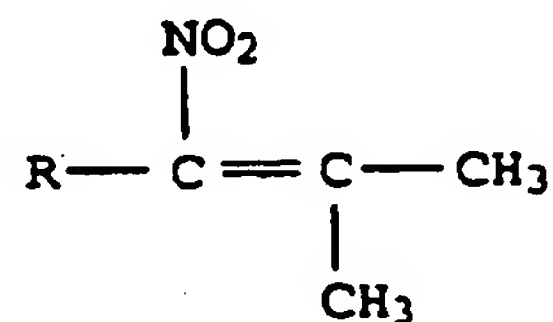
Enthalten die eingesetzten Polyisobutene - wie oben erwähnt - noch andere polymerisatbildende Einheiten als Isobuten, hat der Rest R in den Strukturen III bis XVI und in analoger Weise auch der in den Formeln I und II den Rest R entsprechende Molekülteil eine dementsprechende Bedeutung.

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Umsetzungsprodukte aus den beschriebenen hochreaktiven Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene umgewandelt worden sind.

40 Als Strukturen für solche Folgeprodukte kommen insbesondere die Verbindungen XVII und XVIII



(XVII)



(XVIII)

in Betracht, wobei XVII ursprünglich aus einem Polyisobuten mit endständiger Doppelbindung und XVIII ursprünglich aus einem Polyisobuten mit  $\beta$ -ständiger Doppelbindung entstanden ist. Auch die Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen II, IV, X und XII können Nebenprodukte solcher nachgeschobenen Eliminierungsreaktionen sein. In der Regel liegt als Produkt der Eliminierungsreaktion eine Mischung verschiedener Species vor, in der XVII die Hauptkomponente bildet und XVIII nur in geringen Mengen oder gar nicht vorkommt.

10

Derartige Eliminierungsreaktionen werden unter den hierfür übliche Bedingungen durchgeführt. Als Basen setzt man beispielsweise Alkalimetallhydroxide wie NaOH oder KOH, Alkalimetallalkoholate wie Natriummethanolat, Natriumethanolat, Natriumisopropylat oder Kalium-tert.-butylat oder insbesondere Alkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate wie Natrium- oder Kaliumcarbonat oder Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat ein.

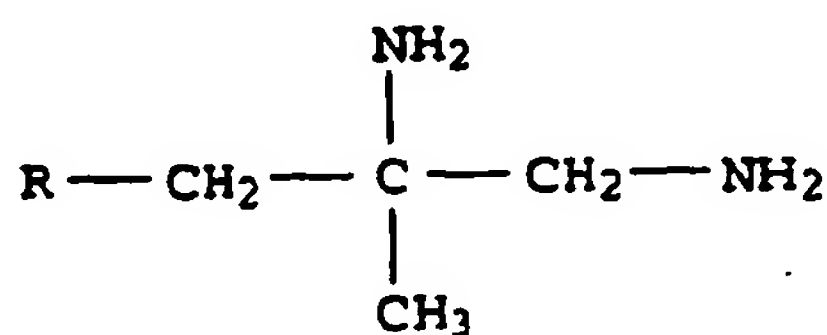
Die so erhaltenen Nitrogruppen enthaltenden Alkene eignen sich als Zwischenprodukte zur Herstellung entsprechender als Kraft- und Schmierstoffadditive wirksamer Polyisobutenamine oder sind selbst als Kraft- und Schmierstoffadditive wirksam.

Die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Stickoxid-Sauerstoff-Gemischen werden aufgrund ihrer Eigenschaften als Detergentien und Dispergatoren in Kraftstoffen, insbesondere in Kraftstoffen von Ottomotoren, eingesetzt. Sie können jedoch auch in Schmierstoffen als Additive Verwendung finden.

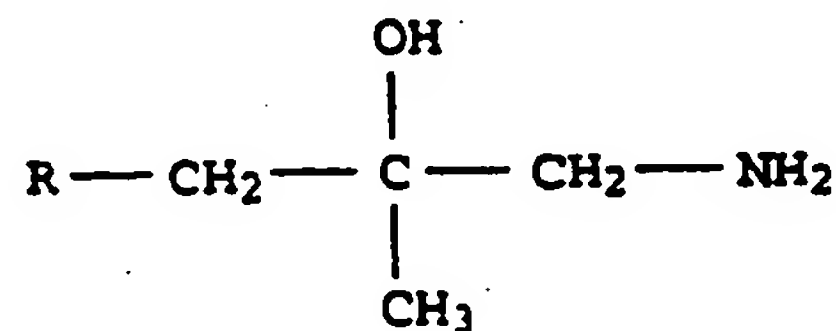
30

Werden die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte, die Nitroalkane darstellen, nach üblichen Methoden zu den entsprechenden Aminoalkanen hydriert, erhält man ebenfalls als Kraft- und Schmierstoffadditive wirksame Verbindungen. Derartige Aminoalkane weisen hauptsächlich die folgenden Strukturen XIX bis XXVI auf:

40

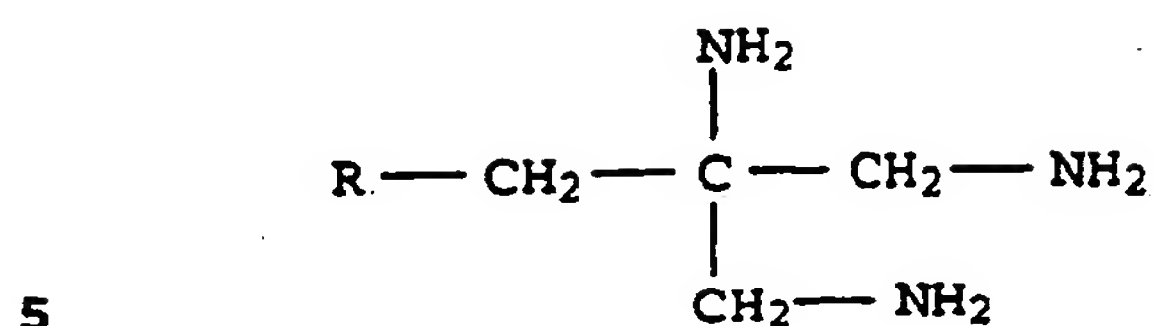


(XIX)

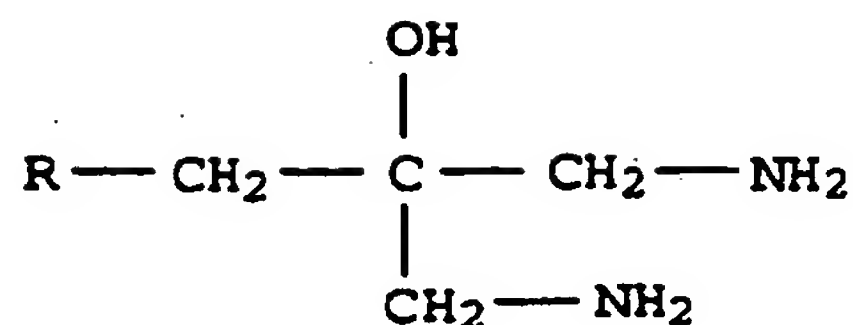


(XX)

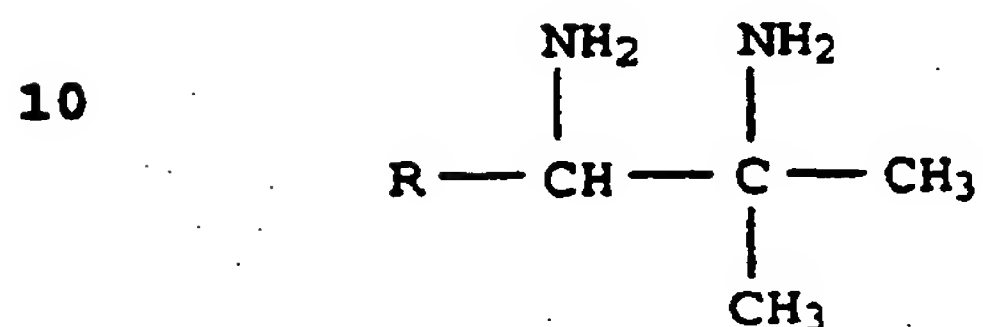
45



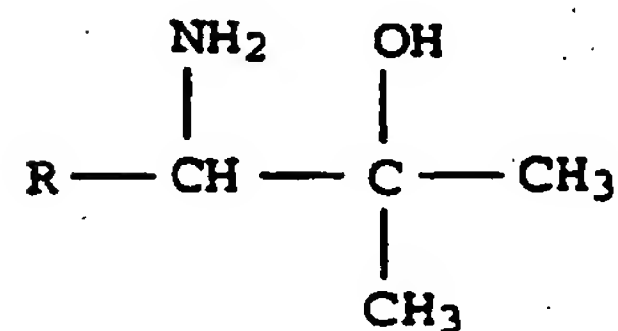
(XXI)



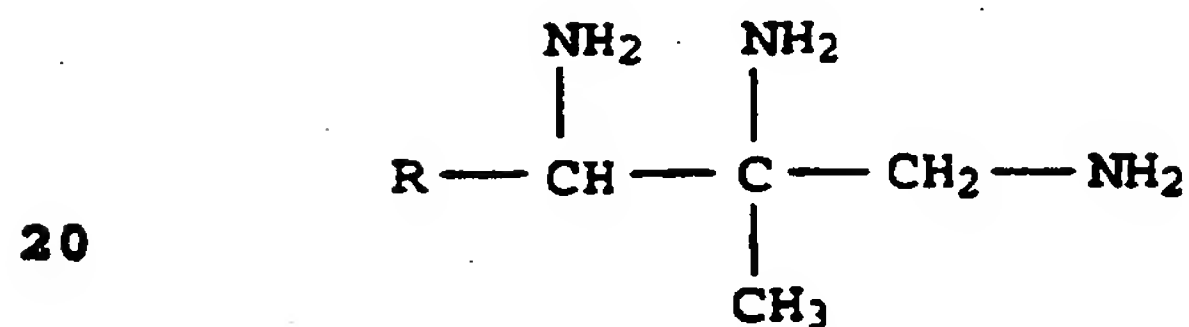
(XXII)



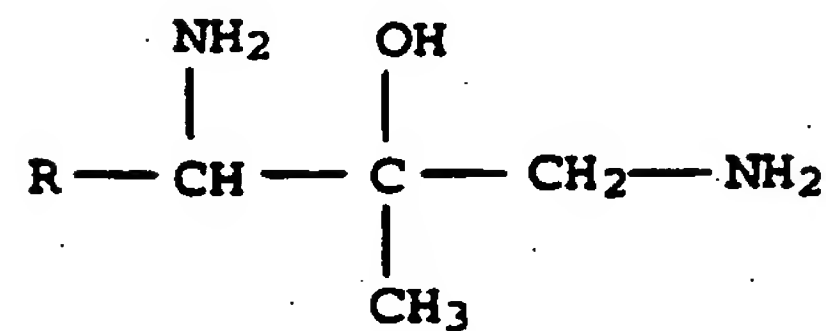
(XXIII)



(XXIV)

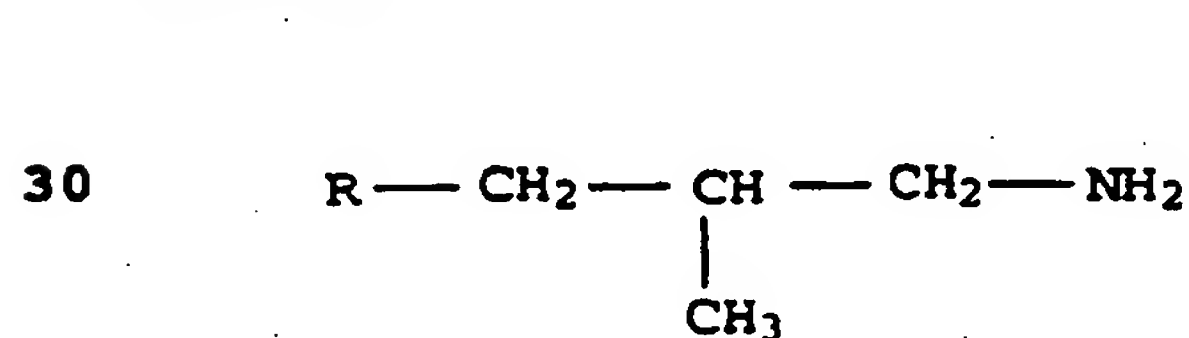


(XXV)

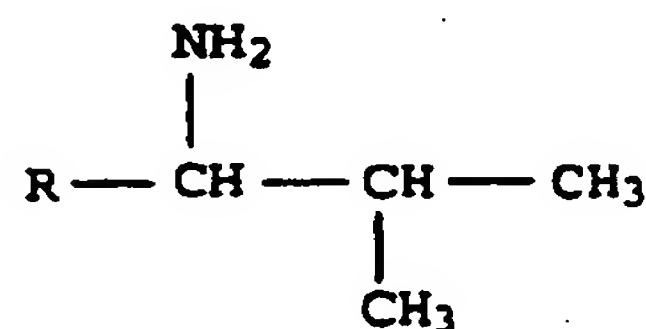


(XXVI)

25 Auch aus den Folgeprodukten XVII und XVIII lassen sich entsprechende Aminoalkane der Strukturen XXVII und XXVIII herstellen:



(XXVII)

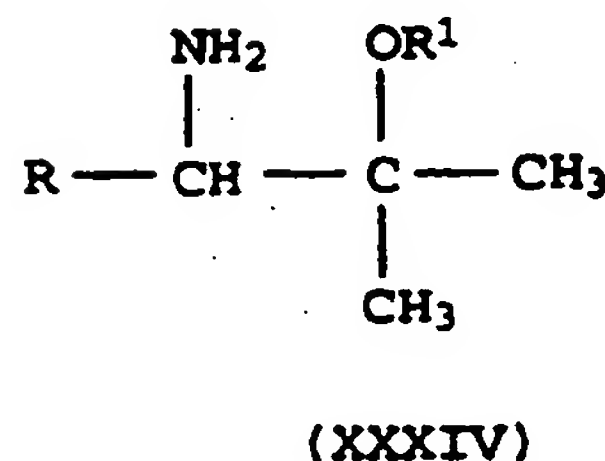
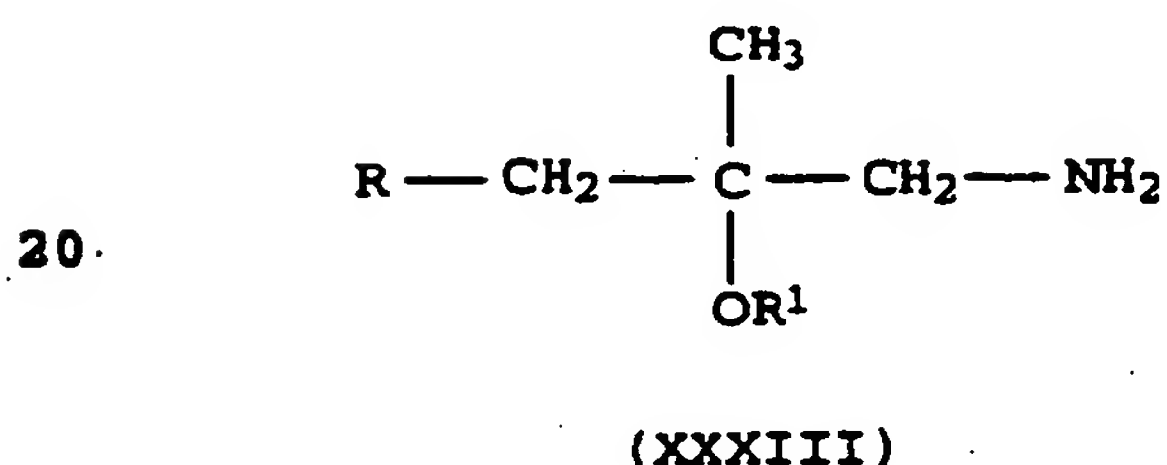
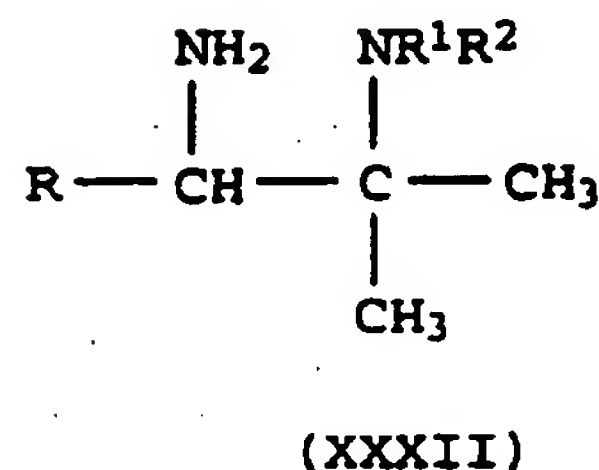
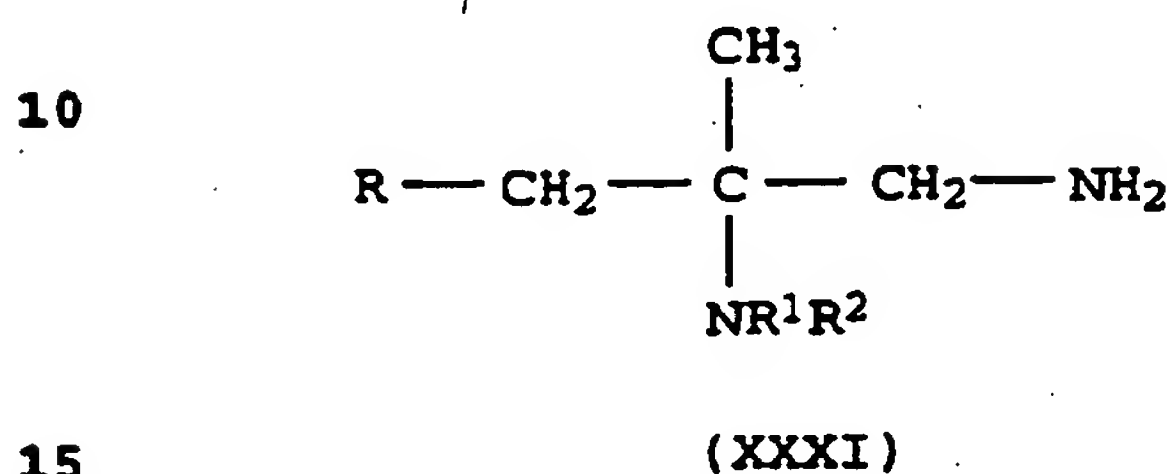
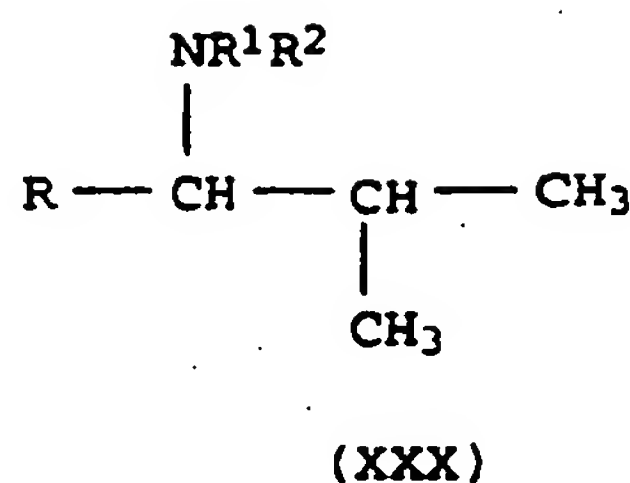
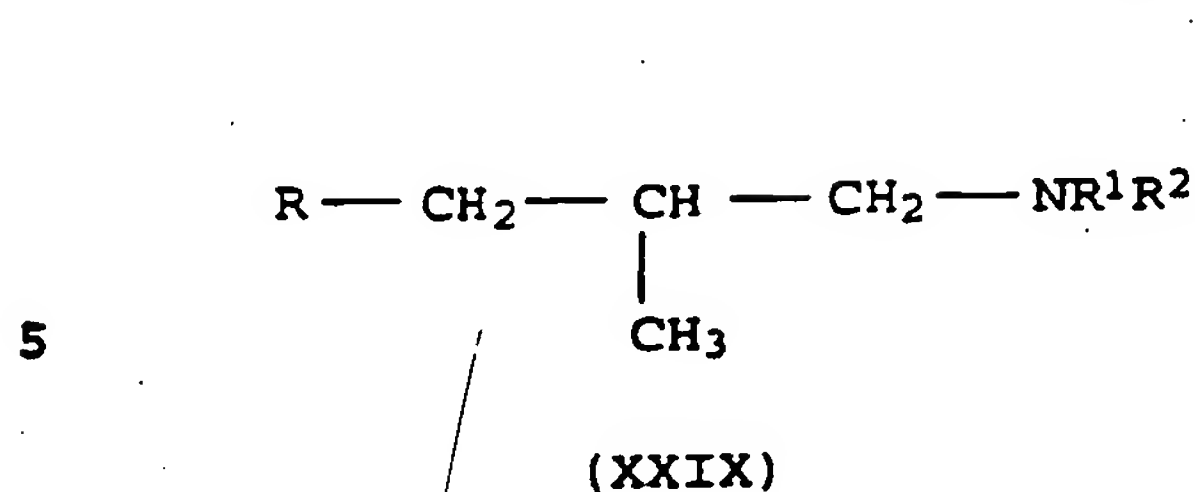


(XXVIII)

35

Durch geeignete Funktionalisierung der Doppelbindung in XVII bzw. XVIII wie Addition von Aminen  $\text{HNR}^1\text{R}^2$  oder Alkoholen  $\text{R}^1\text{—OH}$  oder Spaltung zu Aldehyden und Addition von Aminen  $\text{HNR}^1\text{R}^2$  an diese Aldehyde und nachfolgende Hydrierung sind auch die folgenden

40 Strukturen XXIX bis XXXIV zugänglich:



20

25 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bezeichnen hierbei organische Reste allgemein, wobei R<sup>2</sup> auch für Wasserstoff stehen kann. Insbesondere sind hier C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylreste, C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenylreste, C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylreste, C<sub>7</sub>- bis C<sub>18</sub>-Aralkylreste und gegebenenfalls substituierte C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Arylreste gemeint.

30

Werden die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte in Kraftstoffen eingesetzt, so gibt man sie bevorzugt in einer Menge von 10 bis 5000 ppm, insbesondere 50 bis 1000 ppm zu. In Schmierstoffen muß in der Regel höher additiviert werden, die Mengen können hier

35 0,1 bis 6 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, betragen.

Sollen in erster Linie die dispergierenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Stoffe genutzt werden, so kann man sie auch mit herkömmlichen Detergentien als zusätzlichen Additiven kombi-

40 nieren.

Als Detergents-Komponente in der Mischung mit den erfindungsgemäßen Stoffen als Dispergatoren kann prinzipiell jedes bekannte der hierfür geeigneten Produkte eingesetzt werden, wie sie z.B.

45 bei J. Falbe, U. Hasserodt, Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, G. Thieme Verlag Stuttgart, 1978, S. 223 f., oder bei



## Herstellungsbeispiele

Die Zuordnung der Strukturen I bis IV und die Berechnung des Gewichtsanteils der jeweiligen Verbindung I bis IV erfolgte  
5 mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie (Messungen in  $\text{CDCl}_3$ , Werte in ppm):

$\text{CH}_2\text{-NO}_2$  in I: 4,65 (d, 1 H); 5,20 (d, 1 H); AB-System  
 $\text{CH}_2\text{-NO}_2$  in II: 4,35 (d, 1 H); 4,50 (d, 1 H); AB-System  
 $\text{CH}_2\text{-NO}_2$  in III: 5,30 (d, 2 H); 5,42 (d, 2 H); AB-System  
10  $\text{CH}_2\text{-NO}_2$  in IV: 4,71-4,74 (s, 4 H)

Sämtliche Prozentangaben in den Beispielen mit Ausnahme der E-Werte beziehen sich auf das Gewicht.

## 15 Beispiel 1

In einem Rührkolben wurden 722 g hochreaktives Polyisobuten (Glissopal® ES 3250) mit einem mittleren Molgewicht von 1017 und einem Wert E von 85 % und 787 g Mihagol® M (n-Paraffin-Gemisch,  
20  $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ ) gemischt. Bei einer Heizmanteltemperatur von  $40^\circ\text{C}$  wurden innerhalb 3 h 85 g (1,85 Mol) Stickstoffdioxid eingeleitet. Dabei stieg die Innentemperatur auf  $43^\circ\text{C}$ . Nach dem Strippen des überschüssigen  $\text{NO}_2$  mit Stickstoff wurden 500 g Wasser zugesetzt und es wurde 2 h bei 50 bis  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde die  
25 Phasentrennung durchgeführt und die organische Schicht im Vakuum andestilliert, um Restmengen von Wasser zu entfernen.

Man erhielt 1515 g Reaktionslösung, die zu ca. 52 % aus Reaktionsprodukten bestand. Mittels präparativer Chromatographie wurde  
30 vollständiger Umsatz ermittelt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ergab eine Produktzusammensetzung von 57 % I, 23 % II, 12 % III und 8 % IV, bezogen auf die Menge von I bis IV.

Die Elementaranalyse der Produktlösung lieferte folgendes  
35 Ergebnis.

81,5 % C; 14,3 % H; 2,7 % O; 1,0 % N.

## Beispiel 2

Arbeitete man wie in Beispiel 1, behandelte jedoch das Reaktionsgemisch nicht mit Wasser, sondern erwärmte es 1 h auf 40 bis 50°C bei 1 mbar, so erhielt man 1537 g Reaktionslösung mit einer Elementaranalyse von:

81,8 % C; 13,4 % H; 2,7 % O; 1,1 % N.

- 10 Die ca. 50 % Reaktionsprodukte in der Reaktionslösung setzten sich nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wie folgt zusammen: 58 % I, 22 % II, 12 % III und 8 % IV, bezogen auf die Menge von I bis IV.

## Beispiel 3

15

Arbeitete man wie in Beispiel 2, setzte jedoch dem Reaktionsansatz 2,6 g Wasser zu, so erhielt man nach dem Erwärmen im Vakuum 1564 g Reaktionslösung mit einer Elementaranalyse von:

- 20 81,8 % C; 14,2 % H; 2,7 % O; 1,5 % N.

Nach der <sup>1</sup>H-NMR-Analyse besaß das Reaktionsprodukt eine Zusammensetzung von: 55 % I, 24 % II, 13 % III und 8 % IV, bezogen auf die Menge von I bis IV.

25

## Beispiel 4

- 200 g des hochreaktiven Polyisobutens aus Beispiel 1 und 225 g tert.-Butyl-methyl-ether wurden in einer Rührapparatur bei 60°C innerhalb 2 h mit 30 g Stickstoffdioxid behandelt. Nach dem Abkühlen wurde mit Stickstoff überschüssiges NO<sub>2</sub> ausgetrieben und die Reaktionslösung mit 120 g Wasser 3 h bei 60°C gerührt. Nach der Phasentrennung wurde aus der organischen Phase im Vakuum das Lösungsmittel abdestilliert. Es verblieben 218 g Reaktionsprodukt mit einer Elementaranalyse von: 79,1 % C, 13,0 % H; 5,2 % O; 2,1 % N.

- Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt folgende Zusammensetzung: 59 % I, 22 % II, 12 % III und 7 % IV, bezogen auf die Menge von I bis IV.

40

45

## Beispiel 5

Man arbeitete wie in Beispiel 4, jedoch wurde das Stickstoffdioxid bei  $-8^{\circ}\text{C}$  bis  $-5^{\circ}\text{C}$  eingeleitet. Man erhielt 215 g Produkt.

5

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ergab folgende Zusammensetzung: 52 % I, 21 % II, 18 % III und 9 % IV, bezogen auf die Menge von I bis IV.

## Beispiel 6

10

200 g des hochreaktiven Polyisobutens aus Beispiel 1 und 225 g tert.-Butyl-methyl-ether wurden in einer Rührapparatur bei  $0^{\circ}\text{C}$  innerhalb 2 h mit 17,1 g Stickstoffmonoxid, dem in Volumenverhältnis 1:1 Luft zugemischt wurde, behandelt. Nach 3stündigem

15 Nachrühren bei  $20^{\circ}\text{C}$  wurde das Gemisch mit 150 g Wasser versetzt und 3 h auf 50 bis  $60^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Anschließend wurde abgekühlt, die Phasentrennung vorgenommen und aus der organischen Phase das Lösungsmittel abdestilliert. Es verblieben 218 g Rückstand, der nach  $^1\text{H}$ -NMR 42 % I, 10 % II, 8 % III und 4 % IV, bezogen auf die

20 Gesamtmenge des Rückstandes, enthielt.

## Beispiel 7 (zum Vergleich)

In einem Rührkolben wurden 720 g Polyisobuten mit nur geringem  
25 Anteil an endständigen Doppelbindungen (Indopol<sup>®</sup> H 100; mittleres Molgewicht 930; Bromzahl 22,4; E = 10 %) und 820 g Mihagol<sup>®</sup> M (n-Paraffin-Gemisch,  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{13}$ ) gerührt und bei  $40^{\circ}\text{C}$  innerhalb 4 h mit 115 g Stickstoffdioxid behandelt. Nach dem Strippen des überschüssigen Stickstoffdioxids mit Stickstoff wurde das Reaktions-  
30 produkt mit 350 g Wasser versetzt und 3 h bei  $60^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach der Phasentrennung wurde nochmals mit Wasser gerührt und anschließend die organische Phase in Vakuum kurz andestilliert. Man erhielt 1570 g Produkt als klare Lösung. Mittels präparativer Chromatographie wurde ein Umsatz des eingesetzten Polyisobutens  
35 von 94 % ermittelt.

Die Elementaranalyse zeigte folgendes Ergebnis:

81 % C; 14,1 % H; 3,0 % O; 1,2 % N.

40

Wurde die Reaktion in tert.-Butyl-methyl-ether ausgeführt und nach der Aufarbeitung das Lösungsmittel abdestilliert, dann zeigte das lösungsmittelfreie Produkt folgende Analyse:

45 80,0 % C; 13,4 % H; 4,7 % O; 2 % N.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lieferten bei 4,2 bis 5,4 ppm ein nichtstrukturiertes Multiplett, dem keine definierten Strukturen zugeordnet werden konnten.

### 5 Beispiel 8

Aus Beispiel 4 wurden 400 g Reaktionslösung vor dem Abdampfen des Lösungsmittels tert.-Butyl-methyl-ether mit 600 g Wasser und 20 g Natriumcarbonat 20 h bei 25°C gerührt. Zwecks besserer Phasentrennung wurde das Reaktionsgemisch mit 140 g 10 %iger Salzsäure versetzt und anschließend die organische Oberphase abgetrennt und eingeeengt. Es verblieben 197 g Reaktionsprodukt mit einer Elementaranalyse von: 81,6 % C; 13,5 % H; 3,3 % O; 1,3 % N.

15 Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt neben Resten von Verbindung II hauptsächlich Verbindung XVII in cis- und trans-Form; erkennbar an 2 Singulets bei 6,9 und 7 ppm.

### Anwendungsbeispiele

20

#### Keep-clean-test bei Einlaßventilen

Die Motorversuche wurden mit einem Opel-Kadett 1,2 l-Motor (nach CEC-F-04-A-87) durchgeführt.

25 Eingesetzter Kraftstoff: Euro-Super bleifrei  
Dosierung des Additivs: jeweils 200 ppm

30	Beispiel Nr.	Additiv aus Beispiel Nr.	Einlaßventilablagerungen [mg] *)			
			Ventil 1	Ventil 2	Ventil 3	Ventil 4
	9	4	4 (210)	0 (150)	0 (154)	1 (200)
35	10	1	3 (277)	3 (175)	6 (183)	5 (337)
	11	2	1 (277)	1 (175)	0 (183)	3 (337)

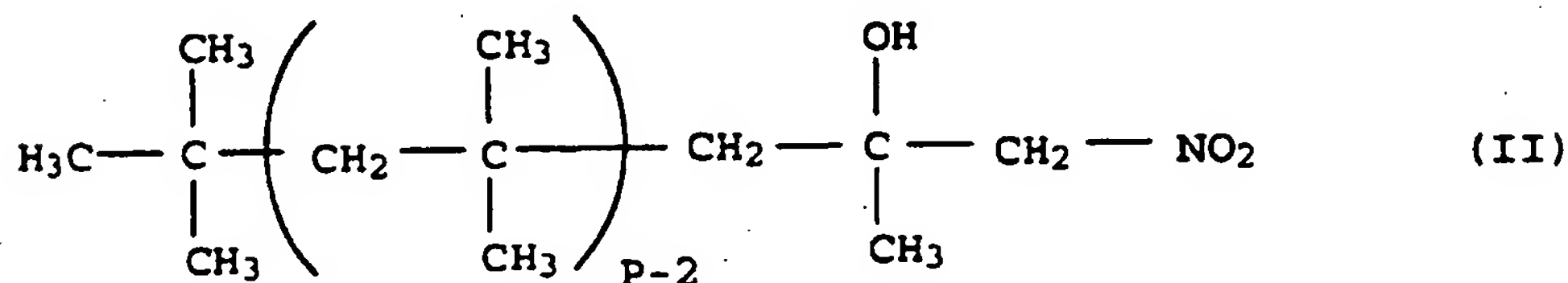
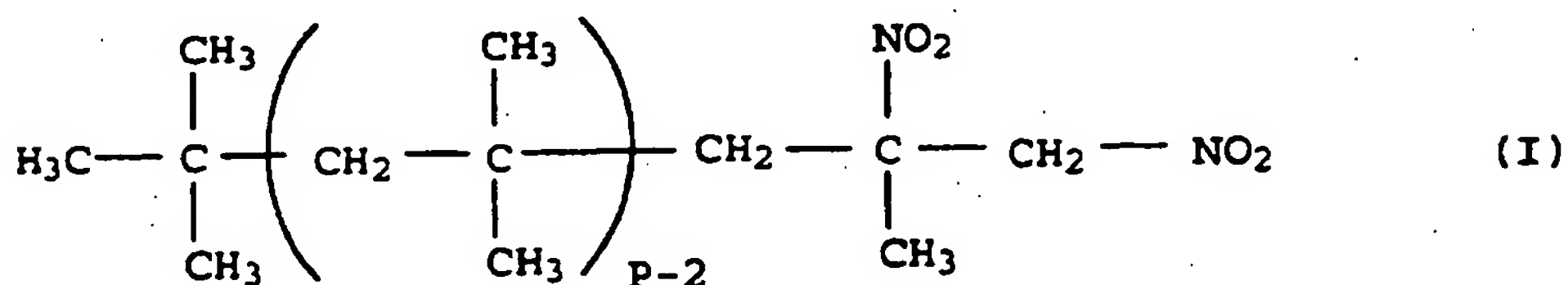
40 \*) Werte ohne Additiv (Blindversuch) in Klammern

Die Ergebnisse zeigen deutlich die ventilreinigende Wirkung der erfindungsgemäßen Additive.



## Patentansprüche

1. Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades  $P = 10$  bis  $100$  mit einem Anteil  $E = 60$  bis  $90\%$  an Doppelbindungen, die mit Maleinsäureanhydrid umsetzbar sind, wobei  $E = 100\%$  dem rechnerisch-theoretischen Wert für den Fall entspräche, daß jedes Molekül des Polyisobutens eine derartige reaktive Doppelbindung hätte, mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff.
2. Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1, wobei die Polyisobutene bis zu  $20\text{ Gew.}\%$  anderer  $C_4$ -Monomere als Isobuten und/oder  $C_3$ -Monomere und/oder Ethylen als polymerisatbildende Einheiten enthalten.
3. Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2 in Form einer Mischung verschiedener Nitrogruppen enthaltender Alkane, wobei diese Mischung als Hauptkomponenten die Verbindungen der Formeln I und II

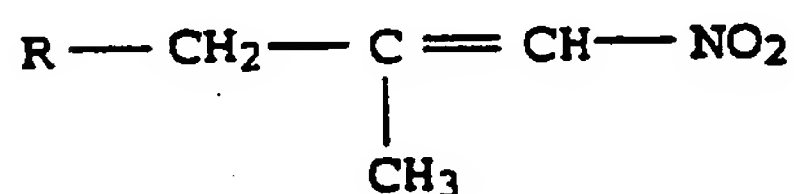


mit dem oben genannten Polymerisationsgrad  $P$  enthält.

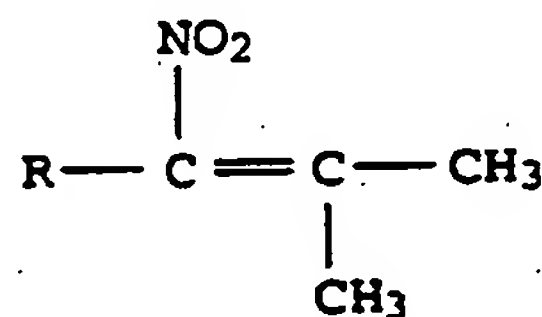
4. Verfahren zur Herstellung von Umsetzungsprodukten aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades  $P = 10$  bis  $100$  mit einem Anteil  $E = 60$  bis  $90\%$  an Doppelbindungen, die mit Maleinsäureanhydrid umsetzbar sind, wobei  $E = 100\%$  dem rechnerisch-theoretischen Wert für den Fall entspräche, daß jedes Molekül des Polyisobutens eine derartige reaktive Doppelbindung hätte, mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die beschriebenen Polyisobutene mit den Stickoxiden im Mol-

verhältnis von 1:2 bis 1:4 bei Temperaturen von -30 bis 150°C umgesetzt.

5. Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene umgewandelt worden sind.
6. Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene umgewandelt worden sind, welche hauptsächlich die Strukturen XVII und/oder XVIII

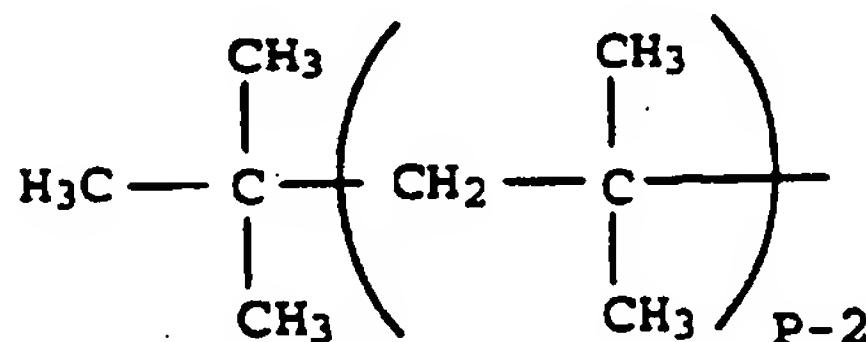


(XVII)



(XVIII)

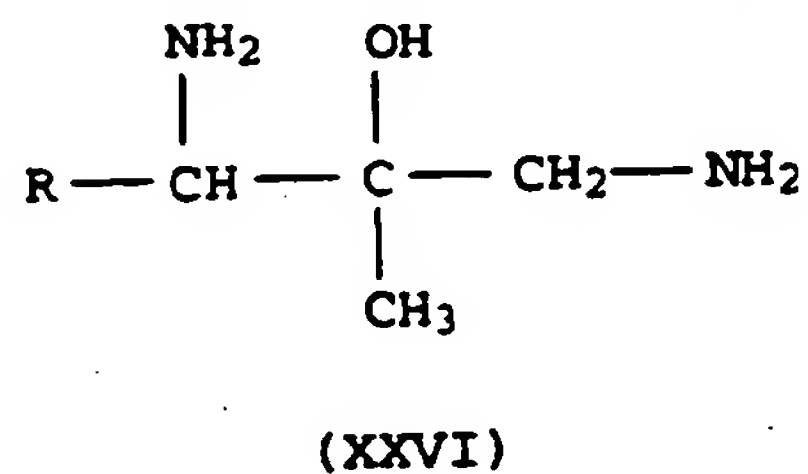
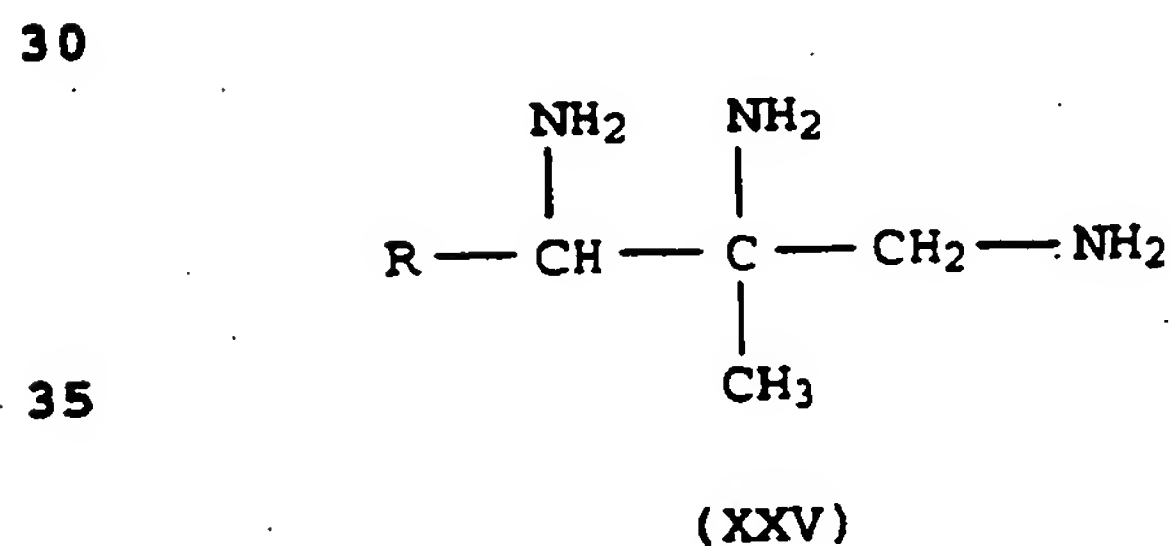
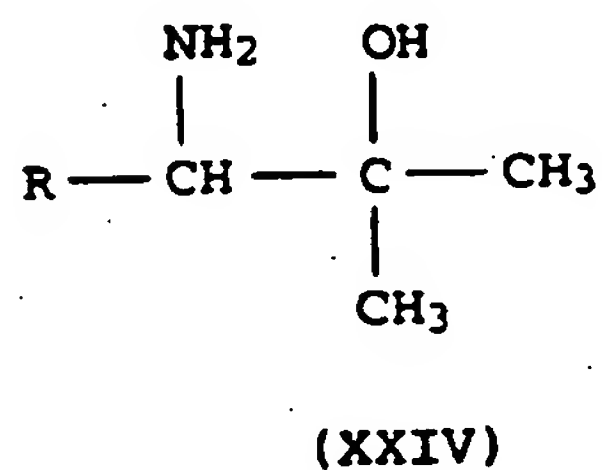
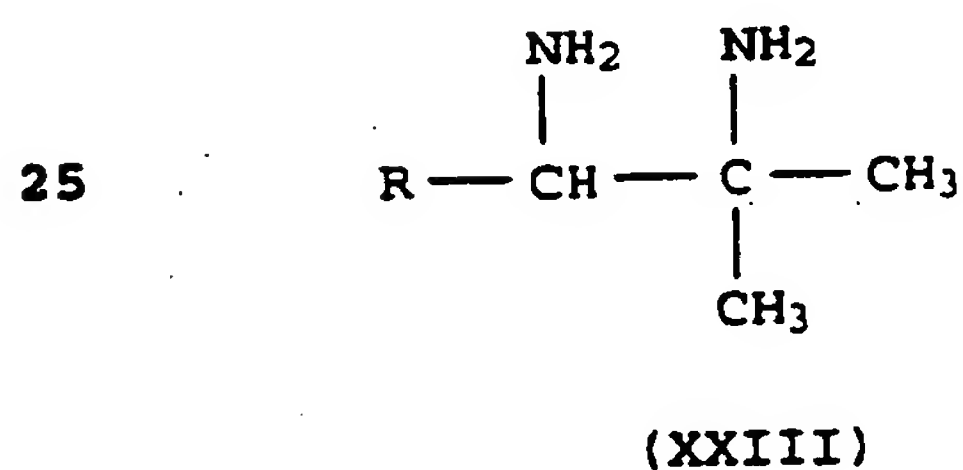
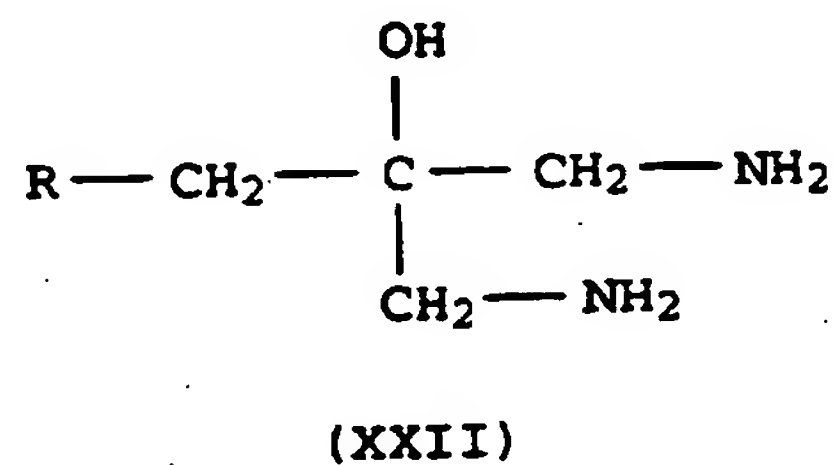
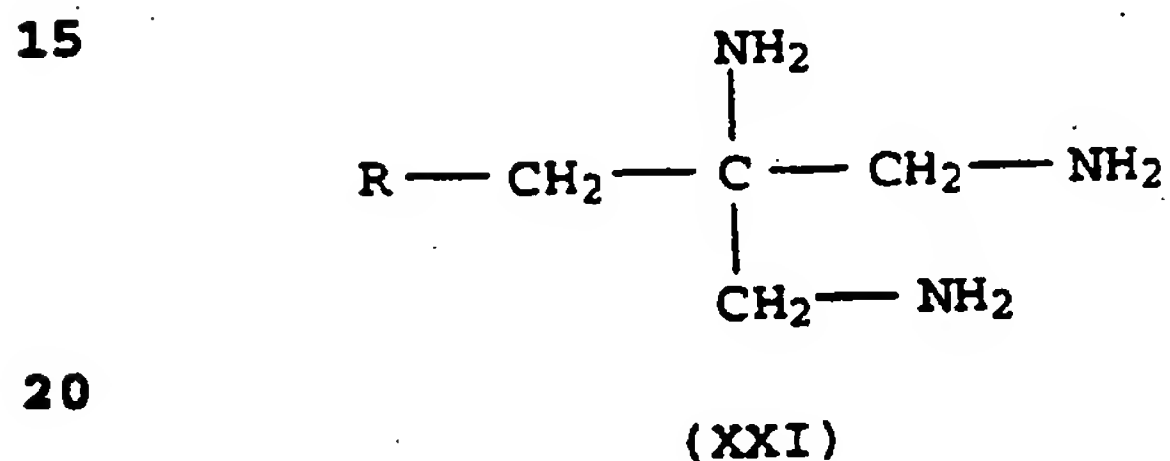
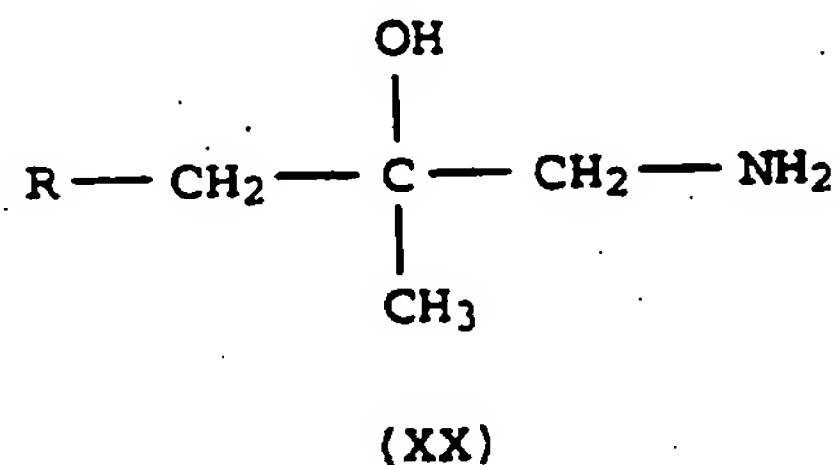
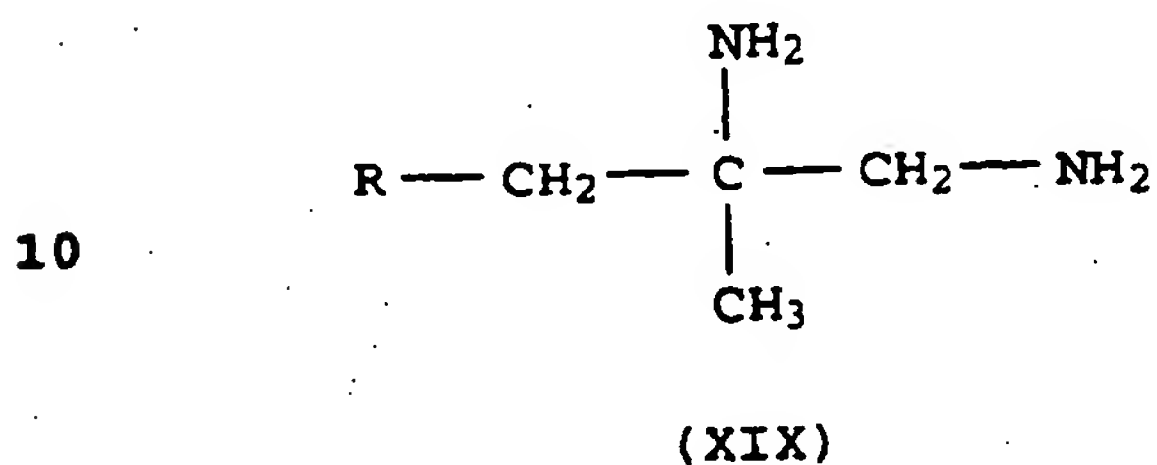
in denen R für den Polyisobutyl-Rest der Formel



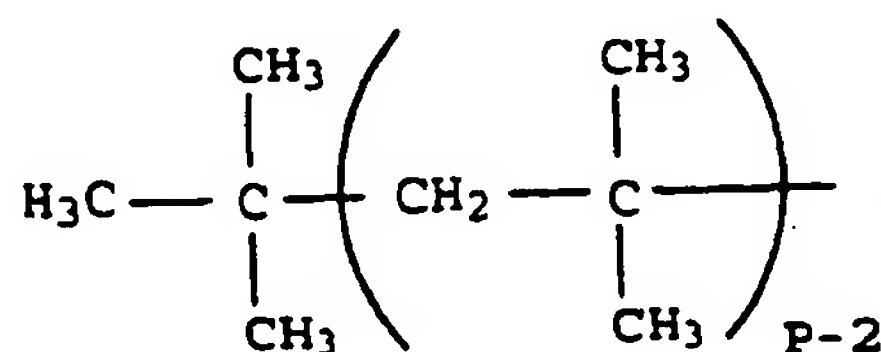
mit dem oben genannten Polymerisationsgrad P steht, aufweisen.

7. Verfahren zur Herstellung von Nitrogruppen enthaltenden Alkenen, dadurch gekennzeichnet, daß man Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß Anspruch 1 oder 2 im Anschluß an ihre Bildung einer Eliminierung mit Basen unterwirft.
8. Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Hydrierung in Aminoalkane umgewandelt worden sind.

9. Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Hydrierung hauptsächlich in eines oder mehrere Aminoalkane der Strukturen XIX bis XXVI

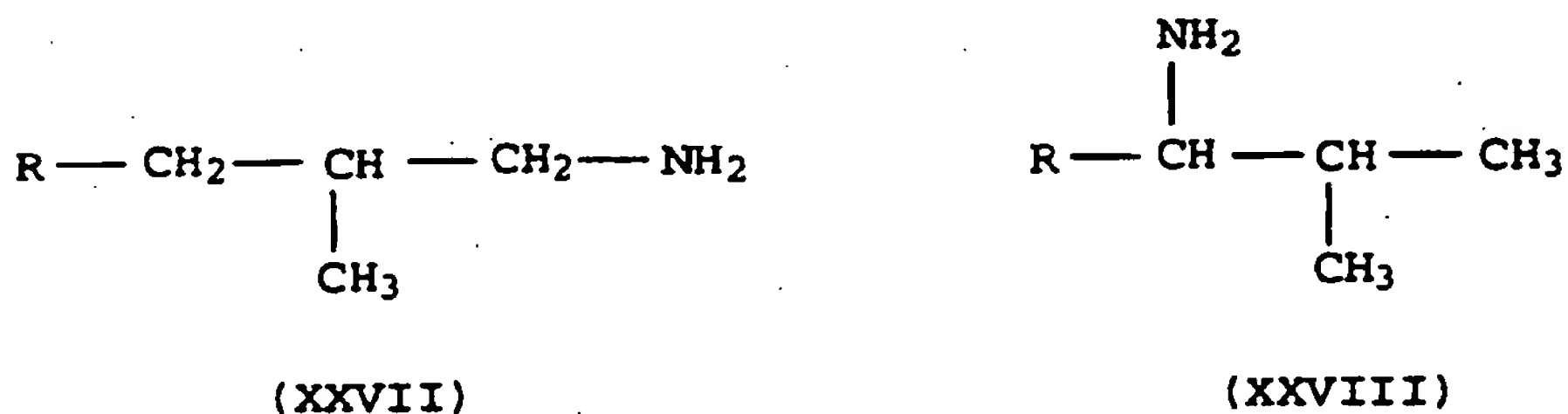


in denen R für den Polyisobutyl-Rest der Formel

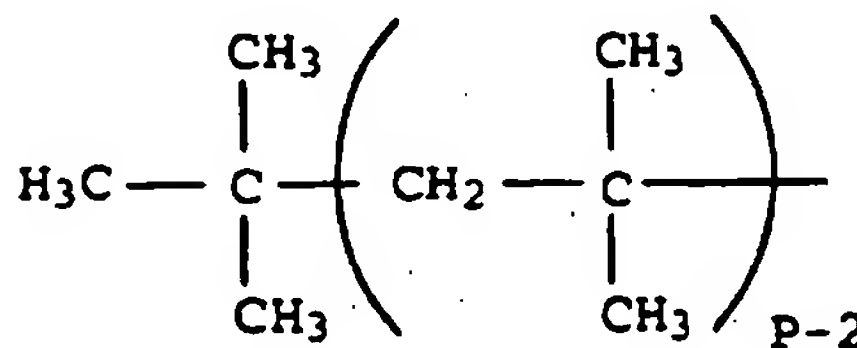


mit dem oben genannten Polymerisationsgrad P steht, umgewandelt worden sind.

10. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkanen, dadurch gekennzeichnet, daß man Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß Anspruch 1 oder 2 im Anschluß an ihre Bildung hydriert.
11. Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene und danach durch Hydrierung in Aminoalkane umgewandelt worden sind.
12. Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene und danach durch Hydrierung hauptsächlich in Aminoalkane der Strukturen XXVII und/oder XXVIII



in denen R für den Polyisobutyl-Rest der Formel



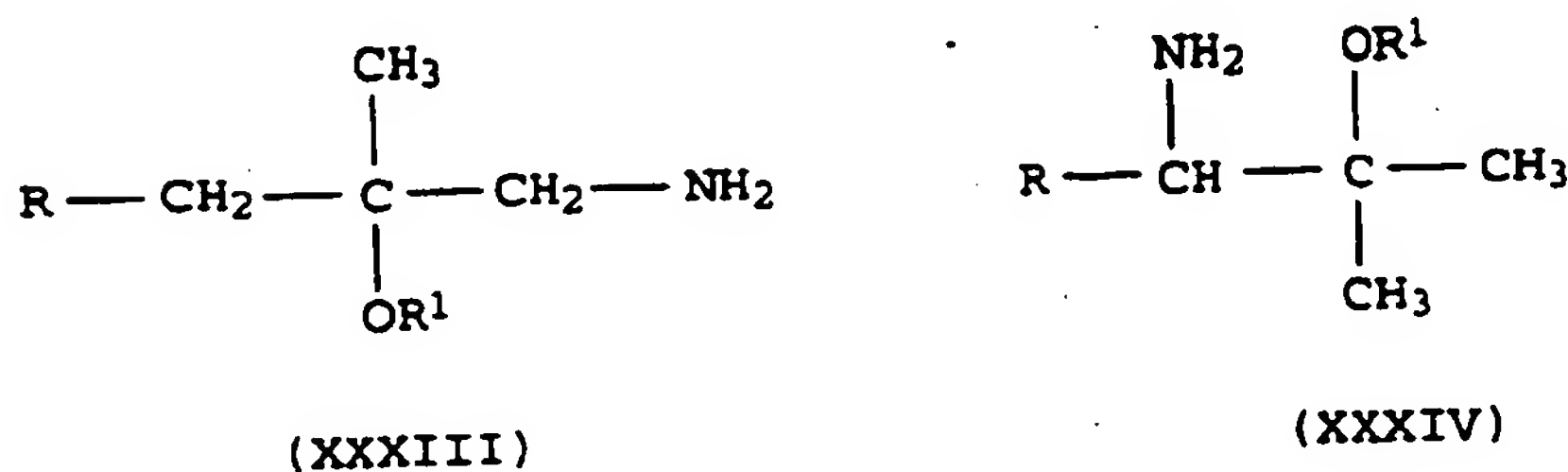
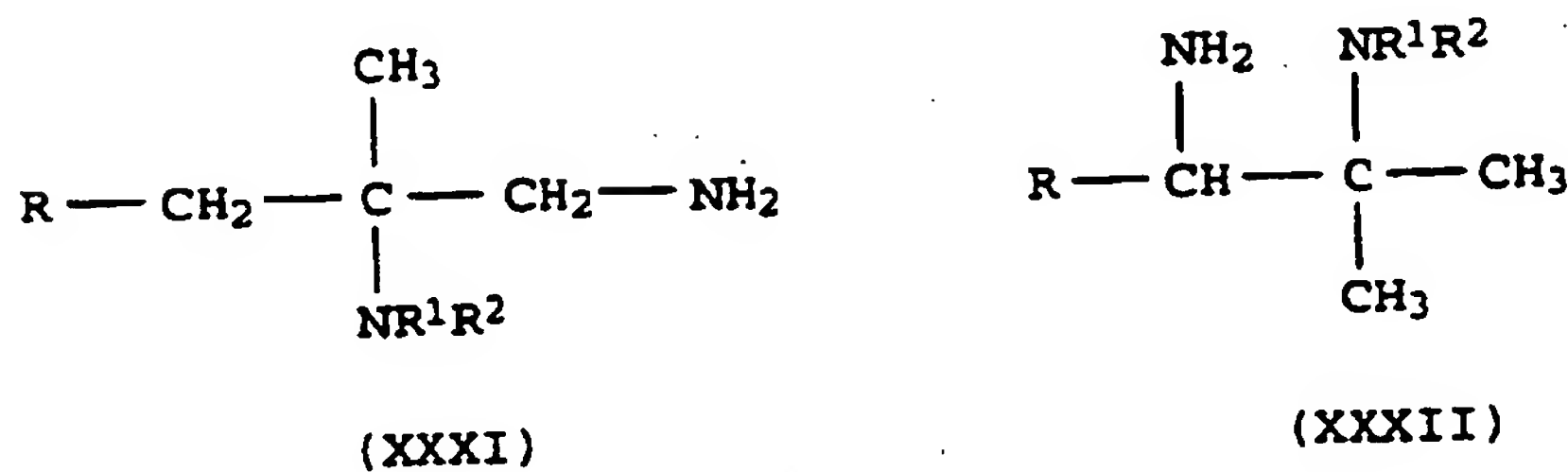
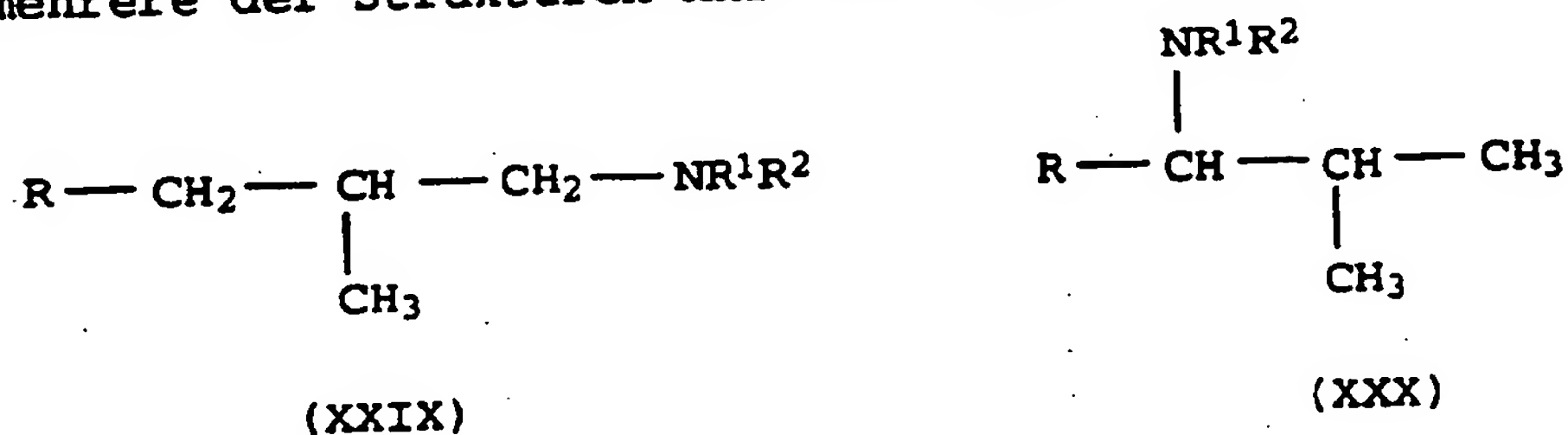
mit dem oben genannten Polymerisationsgrad P steht, umgewandelt worden sind.

13. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkanen, dadurch gekennzeichnet, daß man Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2 im Anschluß an ihre Bildung einer Eliminierung mit Basen unterwirft und die gebildeten Nitrogruppen enthaltenden Alkene danach hydriert.

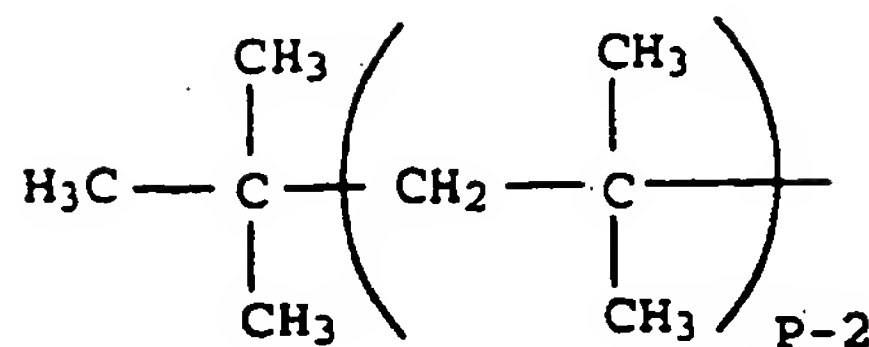


14. Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene und danach durch Addition von Aminen oder Alkoholen und nachfolgende Hydrierung oder durch Spaltung zu Aldehyden und Addition von Aminen an diese Aldehyde und nachfolgende Hydrierung in Aminoalkane umgewandelt worden sind.

15. Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2, welche im Anschluß an ihre Bildung durch Eliminierung mit Basen in Nitrogruppen enthaltende Alkene und danach durch Addition von Aminen der Formel  $\text{HNR}^1\text{R}^2$  oder Alkoholen der Formel  $\text{R}^1\text{—OH}$  und nachfolgende Hydrierung der durch Spaltung zu Aldehyden und Addition von Aminen der Formel  $\text{HNR}^1\text{R}^2$  an diese Aldehyde und nachfolgende Hydrierung in Aminoalkane umgewandelt worden sind, welche hauptsächlich eine oder mehrere der Strukturen XXIX bis XXXIV



in denen R für den Polyisobutyl-Rest der Formel



- mit dem oben genannten Polymerisationsgrad P steht sowie R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylreste, C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenylreste, C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkylreste, C<sub>7</sub>- bis C<sub>18</sub>-Aralkylreste oder gegebenenfalls substituierte C<sub>6</sub>- bis C<sub>14</sub>-Arylreste bezeichnen, wobei R<sup>2</sup> auch für Wasserstoff stehen kann, aufweisen.
16. Verfahren zur Herstellung von Aminoalkanen, dadurch gekennzeichnet, daß man Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff nach Anspruch 1 oder 2 im Anschluß an ihre Bildung einer Eliminierung mit Basen unterwirft und die gebildeten Nitrogruppen enthaltenden Alkene danach durch Addition von Aminen oder Alkoholen und nachfolgende Hydrierung oder durch Spaltung zu Aldehyden und Addition von Aminen an diese Aldehyde und nachfolgende Hydrierung in Aminoalkane umwandelt.
17. Verwendung von Umsetzungsprodukten aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß den Ansprüchen 1 bis 16 als Additive für Kraft- und Schmierstoffe.
18. Kraftstoffe für Ottomotoren, enthaltend wirksame Mengen von Umsetzungsprodukten aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß den Ansprüchen 1 bis 16.
19. Schmierstoffe, enthaltend wirksame Mengen von Umsetzungsprodukten aus Polyisobutenen und Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff gemäß den Ansprüchen 1 bis 16.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No  
PCT/EP 95/02804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C07C205/02 C07C205/15 C07C211/09 C07C211/13 C07C215/08  
C07C215/18 C08F8/30 C08F10/10 C10M133/52 C10L1/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07C C08F C10M C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE,A,14 43 380 (THE ATLANTIC REFINING COMPANY) 24 October 1968 see page 2, line 3 - page 11, line 14; figure; examples ---	1-10, 17-19
Y	DE,A,27 02 604 (BASF AG) 27 July 1978 cited in the application see page 3, line 16 - line 24; claims ---	1-10, 17-19
A	US,A,3 576 742 (L R. HONNEN ET AL.) 27 April 1971 cited in the application see claims; examples ---	1,17,19
A	US,A,3 681 463 (R. J. LEE) 1 August 1972 see column 3, line 33 - line 41; claims ---	8-10, 17-19
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 December 1995

Date of mailing of the international search report

- 9. 01. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Seufert, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No  
PCT/EP 95/02804

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 510 531 (J. M. LARKIN ET AL.) 5 May 1970 see column 1, line 32 - line 55; examples see column 1, line 26 - line 29 ---	5-7, 17-19
A	FR,A,2 687 159 (BP CHEMICALS) 13 August 1993 see page 2, line 1 - page 3, line 6 see page 4, line 12 - line 20 see page 5, line 9 - line 13; claims 8,9 -----	14-19



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/02804

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-1443380	24-10-68	BE-A- 636129 FR-A- 1372681 GB-A- 1010410 NL-A- 296871	04-01-65
DE-A-2702604	27-07-78	BE-A- 863018 FR-A,B 2378049 GB-A- 1592016 US-A- 4152499	18-07-78 18-08-78 01-07-81 01-05-79
US-A-3576742	27-04-71	NONE	
US-A-3681463	01-08-72	NONE	
US-A-3510531	05-05-70	NONE	
FR-A-2687159	13-08-93	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal les Aktenzeichen  
PCT/EP 95/02804

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,3 681 463 (R. J. LEE) 1. August 1972 siehe Spalte 3, Zeile 33 - Zeile 41; Ansprüche ---	8-10, 17-19
A	US,A,3 510 531 (J. M. LARKIN ET AL.) 5. Mai 1970 siehe Spalte 1, Zeile 32 - Zeile 55; Beispiele siehe Spalte 1, Zeile 26 - Zeile 29 ---	5-7, 17-19
A	FR,A,2 687 159 (BP CHEMICALS) 13. August 1993 siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 6 siehe Seite 4, Zeile 12 - Zeile 20 siehe Seite 5, Zeile 9 - Zeile 13; Ansprüche 8,9 -----	14-19

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat les Aktenzeichen

PCT/EP 95/02804

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-1443380	24-10-68	BE-A- 636129 FR-A- 1372681 GB-A- 1010410 NL-A- 296871	04-01-65
DE-A-2702604	27-07-78	BE-A- 863018 FR-A, B 2378049 GB-A- 1592016 US-A- 4152499	18-07-78 18-08-78 01-07-81 01-05-79
US-A-3576742	27-04-71	KEINE	
US-A-3681463	01-08-72	KEINE	
US-A-3510531	05-05-70	KEINE	
FR-A-2687159	13-08-93	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**